

10/552250

JC09 REC'D PCT/ATO 04 OCT 2005

Abstract

Publication number: 55-30768

Date of publication of application: 13.08.1980

Application number: 51-30045

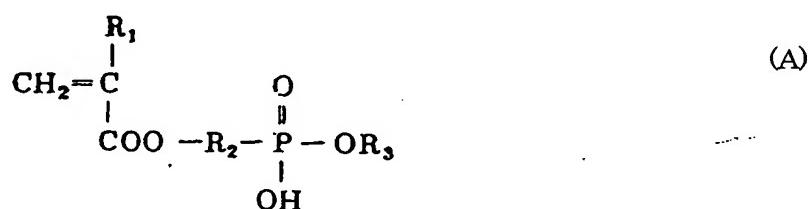
Date of filing: 17.03.1976

Applicant: KURARAY CO., LTD.

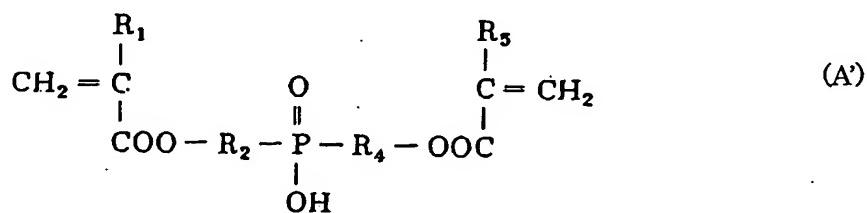
Title: DENTAL ADHESIVE

A dental adhesive which has excellent adhesiveness to dentine. The dental adhesive comprises either a phosphate compound (A) or (A'), or a polymer obtained by a polymerization including at least the phosphate compound (A) or (A') as one component.

The phosphate compounds (A) and (A') are represented by the following formule.



(In formula A, R₁ is hydrogen or a methyl group, R₂ represents (a) an alkyleneoxy group which has 2 to 4 carbon atoms and may be substituted with halogen, (b) -(CH₂CH₂O)_n (n is an integer of 2 to 4) which may be substituted with halogen or a methyl group, and R₃ represents (i) an alkyl group which has 1 to 5 carbon atoms and may be substituted with halogen, (ii) a phenyl group which may be substituted with halogen or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, or (iii) a naphthyl group which may be substituted with halogen or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms)



(in formula A', R₁ and R₂ are the same as those described above, R₄ represents (a) an alkyleneoxy group which has 2 to 4 carbon atoms and may be substituted with halogen, or (b) -(CH₂CH₂O)_n (n is an integer of 2 to 4) which may be substituted with halogen or a methyl group, and R₅ represents hydrogen or a methyl group).

⑫特許公報(B2) 昭55-30768

⑬Int.Cl.³
A 61 K 6/08
//C 09 J 3/14識別記号 庁内整理番号
6335-4C
7016-4J⑭公告 昭和55年(1980)8月13日
発明の数 1

(全9頁)

1

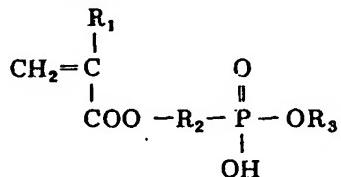
⑮歯科用接着剤

⑯特 願 昭51-30045
⑰出 願 昭51(1976)3月17日
公 開 昭52-113089
⑱昭52(1977)9月21日

⑲發明者 山内淳一
松戸市常盤平西窓町3-13
⑲發明者 増原英一
東京都文京区本駒込2-5-10
⑲發明者 中林宣男
松戸市小金原5-6-20
⑲發明者 柴谷享一郎
倉敷市酒津1660
⑲發明者 和田徹
高槻市殿町15番地
⑳出願人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
㉑代理人 弁理士 本多堅

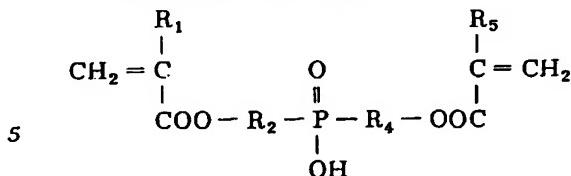
㉒特許請求の範囲

1 (a) 一般式



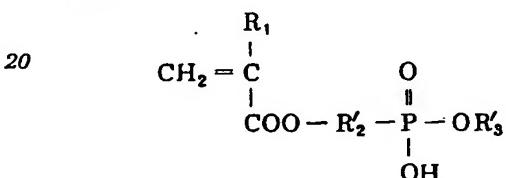
(ただし、R₁は水素またはメチル基、R₂は(i)ハロゲンで置換されることある炭素数2~4のアルキレンオキシ基または(ii)ハロゲンもしくはメチル基で置換されることあるCH₂CH₂O_n基(nは2~4の整数)、R₃は(i)ハロゲンで置換されることある炭素数1~5のアルキル基、(ii)ハロゲンもしくは炭素数1~5のアルキル基で置換されることあるフェニル基または(iii)ハロゲンもしくは炭素数1~5のアルキル基で置換されるとナフチル基を表わす。)で表わされるリン酸エ

2 ステル化合物(A)または一般式



(ただし、R₁およびR₂は前記と同じ。R₄は(i)ハロゲンで置換されることある炭素数2~4のアルキレンオキシ基または(ii)ハロゲンもしくはメチル基で置換されることあるCH₂CH₂O_n基(nは2~4の整数)、R₅は水素またはメチル基を表わす。)で表わされるリン酸エステル化合物(A)を含有するか、または(b)該リン酸エステル化合物(A)または(A)を1成分として重合することにより得られる重合体を含有してなる歯質に対して優れた接着性を有する歯科用接着剤。

2 該リン酸エステル化合物(A)が、一般式



(ただし、R₁は前記と同じ、R'₂はCH₂CH₂O_nまたはCH₂CH₂CH₂Oを表わし、R'₃はフェニル基、βナフチル基または2-ブロムエチル基を表わす。)で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の歯科用接着剤。

3 該リン酸エステル化合物(A)が、2-メタクリルオキシエチルフェニルアシドホスフェートである特許請求の範囲第1項または第2項記載の歯科用接着剤。

4 該リン酸エステル化合物(A)が、ビス(2-メタクリルオキシエチル)アシドホスフェートである特許請求の範囲第1項記載の歯科用接着剤。

5 さらに共重合性单量体、フィラーおよび硬化剤が加えられてなる特許請求の範囲第1項、第2

項、第3項または第4項記載の歯科用接着剤。

6 該共重合性单量体が、芳香族基を有するメタクリル酸エステルまたは多官能性メタクリル酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の歯科用接着剤。

7 該フィラーが、シリカ粉末、ガラスビーズ、酸化アルミニウム粉末または石英粉末である特許請求の範囲第5項または第6項記載の歯科用接着剤。

8 該硬化剤が、室温硬化型の硬化剤である特許請求の範囲第5項、第6項または第7項記載の歯科用接着剤。

9 歯科用接着剤が歯のくぼみに充填するための歯科用充填剤として用いられるものである特許請求の範囲第5項、番6項、第7項または第8項記載の歯科用接着剤。

10 さらに(i)沸点80℃以下の有機溶媒または(ii)共重合性单量体が加えられてなる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の歯科用接着剤。

11 該有機溶媒がエタノール、エチルエーテル、クロロホルムまたは二塩化メチレンである特許請求の範囲第10項記載の歯科用接着剤。

12 該共重合性单量体がメチルメタクリレート、親水性メタクリル酸エステル、芳香族基を有するメタクリル酸エステルまたは多官能性メタクリル酸エステルである特許請求の範囲第10項または第11項記載の歯科用接着剤。

13 さらに硬化剤が加えられてなる特許請求の範囲第10項、第11項または第12項記載の歯科用接着剤。

14 歯科用接着剤が歯牙と歯科充填物とを接着させるためのものである特許請求の範囲第10項、第11項、第12項または第13項記載の歯科用接着剤。

発明の詳細な説明

本発明は歯質に対して強い結合を有する歯科用接着剤に関する。本発明において、歯科用接着剤なる語は、歯質との接着性が要求される歯科用充填剤をも包含するものとして用いられる。

従来、歯質に対して接着することを目的としたものにう触予防用填塞剤あるいは歯列矯正用接着剤としてα-シアノアクリレートを主成分とする接着剤が開発されているが、口腔内での耐久性お

よび使用時の操作性において問題があるとされている。また、歯質の象牙質に強固に接着するという重合開始剤トリアルキルホウ素を利用した歯科用接着性充填剤が開発されている。(特公昭42-

5-14318号、特公昭45-29195号)これはトリアルキルホウ素が水分を介在して湿潤した歯質の界面から重合し、象牙質のコラーゲンとグラフト重合するとされている。したがつて、有機質の多い歯牙象牙質に対しては強い接着力を示

10 すが、有機質の少ない歯牙エナメル質に対しては接着性が充分でないことおよびレジンの主成分がメタクリル酸メチルを使用しているために歯科用充填剤として充分満足出来るまでいたつていない。ビスフェノールAジグリシジルメタクリレートを

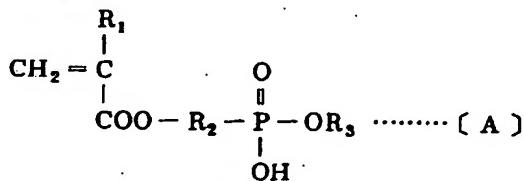
15 レジンの主成分とし、過酸化ベンゾイル-アミン系触媒を用いた歯科用充填剤が近年広く用いられているが、歯牙の象牙質およびエナメル質への接着性を有していない。このため歯のくぼみに充填した場合、後で充填剤が脱落したり、または漏洩

20 現象を示したり、さらには二次う触の発生を誘したりする重大な欠点となつてている。このように歯牙の象牙質とエナメル質の両者に対して接着力を示し、しかも口腔内のような湿潤し、しかも温度変化に富む環境下で最期間にわたつて強い接着力を示す歯科用材料は現在まで見出されていなかつた。

本発明者等は上記のごとき問題点に鑑み、歯科用接着剤としての必要な理工学的性質、例えば硬さ、圧縮強さ、吸水量等の特性を有し、しかも歯牙の象牙質およびエナメル質に対してすぐれた接着力を有する歯科用接着剤を得るべく鋭意研究した結果、重合性官能基を有する一価のリン酸エステル化合物がこれらを満足することを認め、本発明を完成した。

35 すなわち、本発明は、

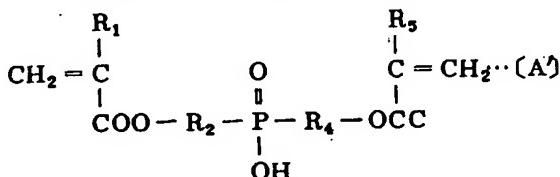
(a) 一般式



[ただし、R₁は水素またはメチル基、R₂は(1)ハロゲンで置換されることある炭素数2~4のアルキレンオキシ基または(2)ハロゲンもしくはメチ

5

ル基で置換されることある $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow n$ 基
 (nは2～4の整数)、R₃は(i)ハロゲンで置換さ
 れることある炭素数1～5のアルキル基、(ii)ハロ
 ゲンもしくは炭素数1～5のアルキル基で置換さ
 れることあるフェニル基または(iii)ハロゲンもしく
 は炭素数1～5のアルキル基で置換されることあ
 るナフチル基を表わす。]で表わされるリン酸エ
 ステル化合物(A)または一般式



(ただし、R₁およびR₂は前記と同じ。R₄は)ハロゲンで置換されることある炭素数2～4のアルキレンオキシ基または(ロ)ハロゲンもしくはメチル基で置換されることあるモCH₂CH₂Oモn基(nは2～4の整数)、R₅は水素またはメチル基を表わす。)で表わされるリン酸エステル化合物(A')を含有するか、または(b)該リン酸エステル化合物(A)または(A')を1成分として重合することにより得られる重合体を含有してなる歯質に対して優れた接着性を有する歯科用接着剤である。

本発明になる歯科用接着剤は歯の表面に塗付し、あるいは歯のくぼみに充填し、しかる後一般式〔A〕または〔A'〕で示される化合物を重合せしめることによつて、歯牙ときわめて良好な接着性が得られる。このような接着性がなぜ得られるかについては完全に解明されていないが、一つの要因には歯牙エナメル質および歯牙象牙質の無機質との親和力によると考えられる。しかも、リン酸エステル系单量体である一般式〔A〕または〔A'〕で示される化合物が一価のリン酸として与えられているところに親水性と疎水性のバランスが保たれて口腔内での湿潤した条件下においても強固な接着力が得られるものと考えられる。二価のリン酸ではこのような効果はなく、接着性、耐水性とも著しく劣る。

本発明において用いられる一般式(A)で表わされる化合物としては例えば次のものが挙げられる。アクリル酸エステル型のものとして、2-アクリロキシエチル メチル アシドホスフエート、2-アクリロキシエチル エチル アシドホスフエート、2-アクリロキシエチル n -プロピル

6

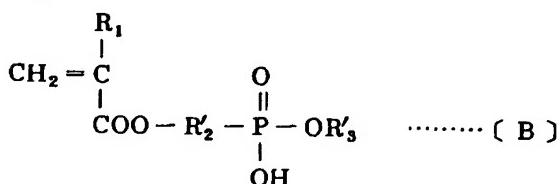
アシドホスフエート、2-アクリロキシエチル
n-ブチル アシドホスフエート、2-アクリロ
キシエチル iso-ブチル アシドホスフエート、
2-アクリロキシエチル 2-クロロエチル ア
シドホスフエート、2-アクリロキシエチル 2
-ブロムエチル アシドホスフエート、2-アクリ
ロキシエチル フエニル アシドホスフエート、
2-アクリロキシエチル クレジル アシドホス
フエート、2-アクリロキシエチル β -ナフチ
ル アシドホスフエート、3-アクリロキシプロ
ピル メチル アシドホスフエート、3-アクリ
ロキシプロピル エチル アシドホスフエート、
3-アクリロキシプロピル n-プロピル アシ
ドホスフエート、3-アクリロキシプロピル n
-ブチル アシドホスフエート、3-アクリロキ
シプロピル iso-ブチル アシドホスフエート、
3-アクリロキシプロピル 2-クロロエチル
アシドホスフエート、3-アクリロキシプロピル
2-ブロムエチル アシドホスフエート、3-ア
クリロキシプロピル フエニル アシドホスフエ
ート、3-アクリロキシプロピル クレジル ア
シドホスフエート、3-アクリロキシプロピル
 β ナフチル アシドホスフエート、2-アクリロ
キシエトキシエチル メチル アシドホスフエ
ト、2-アクリロキシエトキシエチル エチル
アシドホスフエート、2-アクリロキシエトキシ
エチル 2-ブロムエチル アシドホスフエート
2-アクリロキシエトキシエチル フエニル ア
シドホスフエート、2-アクリロキシエトキシエ
チル β -ナフチル アシドホスフエートなどが
用いられる。また、メタクリル酸エステル型のもの
としては2-メタクリロキシエチル メチル
アシドホスフエート、2-メタクリロキシエチル
エチル アシドホスフエート、2-メタクリロキ
シエチル n-プロピル アシドホスフエート、
2-メタクリロキシエチル n-ブチル アシド
ホスフエート、2-メタクリロキシエチル イソ
ブチル アシドホスフエート、2-メタクリロキ
シエチル 2-クロロエチル アシドホスフエ
ト、2-メタクリロキシエチル 2-ブロムエチ
ル アシドホスフエート、2-メタクリロキシエ
チル フエニル アシドホスフエート、2-メタ
クリロキシエチル クレジル アシドホスフエ
ト、2-メタクリロキシエチル β -ナフチル

アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル メチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル エチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル n-プロピル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル 5 n-ブチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル イソブチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル 2-クロロエチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル フエニル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル クレジル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル β-ナフチル アシドホスフェート、1-クロロメチル 2-メタクリロオキシエチル フエニル アシドホスフェート、2-メタクリロオキシエチル n-ペンチル アシドホスフェート、2-メタクリロオキシエチル p-エチルフエニル アシドホスフェート、2-メタクリロオキシエチル p-クロロフエニル アシドホスフェート、4-メタクリロオキシプロピルフエニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル メチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル エチル 25 アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル フエニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエトキシエチル β-ナフチル アシドホスフェートなどが用いられる。

なお一般式(A)においてフェニル基またはナフチル基の置換基の数は1個に限られるものではない。

また、一般式(A')で示される化合物は(メタ)アクリル酸エステル化合物の二量体であつて、本発明においては特にR₁, R₂, R₄およびR₅で特定される範囲の化合物たとえば、ビスー(2-メタクリロオキシエチル)アシドホスフェート、ビスー(3-メタクリロオキシプロピル)アシドホスフェートなどが好ましく用いられる。この場合、40 R₁とR₅は、R₂とR₄は同一である必要はない。一般式(A)で示される化合物のなかでも口腔内のような高湿潤下において耐久性よく接着力を保持するためには疎水性の高いフェニル基あるいはナ

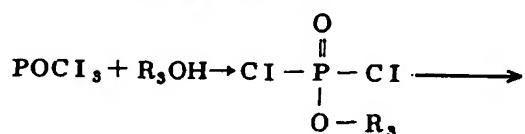
フチル基がリン酸エステルとして置換されたものまたは反応性に富むハロゲン化アルキル基の置換したリン酸エステルが特に好ましい。すなわち、一般式

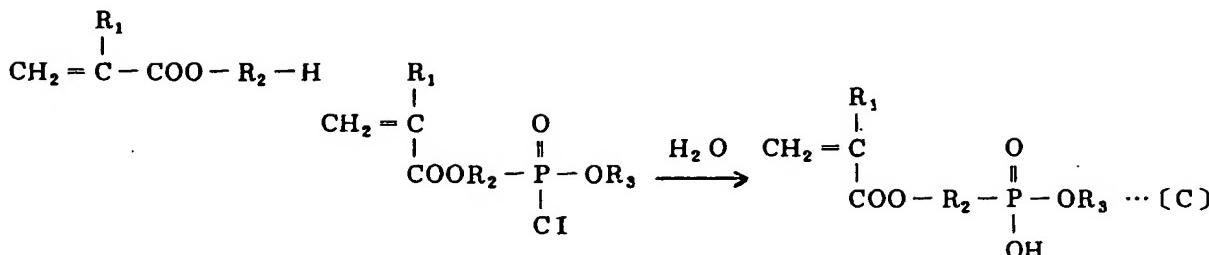


- 10 (ただし、R₁は前記と同じ、R₂はCH₂CH₂OまたはCH₂CH₂CH₂Oを表わし、R'₃はフェニル基、β-ナフチル基または2-ブロムエチル基を表わす。)で表わされる化合物である。この化合物としては例えば2-アクリロキシエチルフエニル アシドホスフェート、2-アクリロキシエチル β-ナフチル アシドホスフェート、2-アクリロキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、3-アクリロキシプロピル フエニル アシドホスフェート、3-アクリロキシプロピル β-ナフチル 21 アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル フエニル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル β-ナフチル アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル フエニル アシドホスフェート、3-メタクリロキシプロピル β-ナフチル 25 アシドホスフェート、2-メタクリロキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェートなどが挙げられる。

- 30 なお、本発明においては歯牙に対する酸の刺激を緩和するために、これらの化合物のリン酸のプロトンの一部(10~90モル%)が塩に置換されていてもよい。塩を形成する元素または化合物としてはナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、遷移元素、アンモニウム、アミン類などが挙げられる。

これらの化合物は通常次式のごとき反応を結合することにより製造される。





次に本発明の歯科用接着剤の組成の詳細を一般式[A]で示される化合物を含有する場合について述べる。もちろん、一般式[A']で示される化合物についても同様である。本発明の歯科用接着剤は一般式[A]で表わされる化合物を単独で用いることも出来るが、通常は他の重合性单量体との混合物で用いられ、さらに、一般式[A]で表わされる化合物を含有する重合性单量体に各種のフライー、硬化剤、その他添加物を加えた組成物として、歯の充填剤組成物または接着剤組成物として用いられる。

本発明の歯科用接着剤を充填剤組成物として用いる場合には該組成物は一般式[A]で表わされる化合物を含む重合性单量体、フライーおよび硬化剤からなる。この組成物は歯のくぼみに充填後重合されるが、一般式[A]で表わされる化合物は重合により強力な接着効果を示し、歯牙と充填剤との間に接着剤を使用しなくとも強力な接着が得られる。この組成物には一般式[A]で表わされる化合物を重合性单量体に対して2重量%以上、望ましくは3~10重量%含有させておくことが好ましい。これより少ないと接着効果に乏しく、またこれより多いと硬さが低下する傾向にある。一般式[A]で表わされる化合物とともに用いられる重合性单量体としては例えば、芳香族基を有するメタクリル酸エステル類(例えば、米国特許第3,066,122号記載のビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、キシリレングリコールジメタクリレートなど)あるいは多官能性メタクリル酸エステル類(例えば、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど)

などが好ましく用いられる。これらの单量体は通常組成物に対して10~50重量%含有される。
 10 フライーとしては無機質のものが通常用いられるが、合金(アマルガム)でもよい。無機フライーとしてはシリカ粉末、ガラスビーズ、酸化アルミニウム粉末、石英粉末等が挙げられる。無機充填剤の粒径は数ミクロンから100ミクロンの範囲で使用されるが、望ましくは約10~50ミクロンの粒径を有している。また、無機充填剤は樹脂との結合を向上させるためにあらかじめシラン結合剤で表面処理することが望ましい。シラン処理剤としてはアーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン等のシラン化合物が用いられ、シラン化は通常の方法により行なわれる。
 20 硬化剤としてはアミノ過酸化物、p-トルエンスルフィン酸一過酸化物、トリアルキルホウ素一過酸化物あるいは紫外線増感剤等が用いられ、常温で数分で硬化させることができればよいので、公知の硬化剤から適宜選択される。アミンとしてはジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジン等が使用され、過酸化物としては過酸化ベンゾイルが用いられる。また、紫外線増感剤としてはベンゾインメチルエーテル、イソプロポキシベンゾイン、p-ベンゾイルベンジルブロミド、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が用いられる。さらに必要に応じハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の重合禁止剤、あるいは酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等を加えることができる。

また、本発明の歯科用接着剤を歯牙と歯科充填物とを接着させるための接着剤組成物として用いる場合には、該歯科用接着剤を歯牙と充填剤組成物との間に塗付するようにして行なわれる。その

11

実施には次のような方法が挙げられるが、そのいずれの方法でも可能である。
すなわち、

- (1) 沸点80°C以下の有機溶媒のなかに一般式[A]で表わされる化合物を5重量%（対溶液）以上好ましくは5～20重量%含有してなる組成物
- (2) 重合性单量体のなかに一般式[A]で表わされる化合物を2重量%（対重合性单量体）以上、好ましくは5～20重量%含有してなる組成物
- (3) 重合性单量体および硬化剤からなり、必要により粉末状ビニル系重合体を加え、单量体のなかに单量体に対して一般式[A]で表わされる化合物を2重量%以上3～15重量%含有してなる組成物（单量体は組成物に対して30～99重量%含まれる）

として、これらの組成物を歯牙と歯科充填剤組成物との界面に塗付して用いられる。上述の範囲より少ないと接着効果が得られにくく、多いと耐水性が低下する傾向がある。歯科充填剤組成物は公知のものが用いられるが、勿論前述のリン酸エステル化合物を含む充填剤組成物を用いれば、その効果は一層顕著になる。

(1)～(3)の組成物は次のようにして調整され、使用される。

(1)の組成物を歯牙の窓洞に塗布し、比較的短時間に有機溶媒を蒸発させて、窓洞の界面に一般式[A]で示される化合物をきわめて薄い層に塗付させることができる。使用される有機溶媒としては沸点が低く、歯髓への刺激の少ないものが好ましく、エタノール、エチルエーテル、クロロホルム、二塩化メチレンなどが用いられる。

(2)の組成物に用いられる重合性单量体としては、湿潤した歯牙となじみやすい親水性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主体としたものが望ましく、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルメタクリレートが好ましい。また、硬さが要求される場合には、必要により芳香族基をもつメタクリル酸エステル、例えば、ビスフェノールAジグリシルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロピオキシフエニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロピオキシフエニル)プロパン、キシリレンジメタクリレートあるいは多官能性メタクリル酸エステル、例えばネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレンジコールジメタクリレート、トリエチレンジコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの单量体を1種もしくは2種以上の混合物として全单量体の50重量%を超えない範囲で加えてもよい。

(3)の組成物において使用される单量体としてメタクリル酸メチルを主成分とし、硬さや吸水性を改善させる目的で、芳香族をもつメタクリル酸エステル例えばビスフェノールAジグリシルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシソプロポキシフエニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロピオキシフエニル)プロパン、キシリレンジメタクリレートあるいは多官能性メタクリル酸エステル、例えばネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレンジコールジメタクリレート、トリエチレンジコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の单量体を含有させることができる。

また硬化剤としてはアミン過酸化物、p-トルエンスルフィン酸一過酸化物、トリアルキルホウ素一過酸化物あるいは紫外線増感剤等による常温により数分にて硬化するいずれの系からも選択することができる。

アミンとしてはジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジンなどが使用され、過酸化物としては過酸化ベンゾイル等、紫外線増感剤としてはベンゾインメチルエーテル、イソプロポキシベンゾイン、p-ベンゾイルベンジルブロミド、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が好ましく用いられる。

硬化剤はあらかじめ重合性单量体または粉末状ビニル重合体の中に混合しておくこともできる。

従来歯牙エナメル質に対する接着には、リン酸溶液またはクエン酸溶液等による酸エッティングのみに頼つていたが、本発明によれば酸エッティング

12

13

等の手段を用いなくても良好な接着力が示され、また酸エッティングを併用すれば今までに見られない極めて強固な接着力が得られることがわかつた。さらに本発明による歯科用組成物は歯牙象牙質に對しても硬化剤としてトリアルキルホウ素を用いなくとも前述したような常温で重合するような汎用の硬化剤により強固な接着をすることが認められている。

本発明の歯科用接着剤はもちろん歯牙の表面に塗布して、充填物以外のものとの接着を行なうための接着剤としても使用出来る。また、本発明の歯科用接着剤は歯に充填したのちあるいは塗付したのちに重合させて、歯牙に対する接着性を發揮させるのが通常の使用方法であるが、あらかじめ重合したものと歯の接着剤、充填剤として用いることも出来る。

以下実施例にて本発明を説明する。しかし本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1.

2-ヒドロキシエチルメタクリレートとやや過剰のフェニルアセト酸アミドとトリエチルアミンを脱塩酸剤に用いて-15℃の低温下で反応を行い、反応完結後水を加えて加水分解を行い、最終的に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェートを合成した。

塗布剤として有機溶剤および重合性单量体に上記化合物を希釈した組成物を調製し、それぞれA剤およびB剤とする。

A剤：2-メタクリルオキシエチル フェニル
アシドホスフェート10重量部をエタノール90重量部に希釈する。

B剤：2-メタクリルオキシエチル フェニル
アシドホスフェート10重量部を2-ヒドロキシエチルメタクリレート90重量部に希釈する。

また接着剤として粉液よりなる組成物を調製し、K剤とする。

K剤：粉状組成としてポリメチルメタクリレート微粉末99重量部に過酸化ベンゾイル1重量部加えて均一に混合する。液状組成としてメチルメタクリレート95重量部に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート5重量部およびN,N-ジエタノール-p-トルイジン1重量部

新鮮な牛歯の歯冠部を水平に研削し、エメリーパー6/0にて最終的に表面を研磨してエナメル質を露出させる。この牛歯を水中に1日以上浸漬したのに、試験直前に表面の水分を拭い去り50%リン酸溶液にてエナメル質をエッティング処理またはしないでA剤またはB剤(塗布剤)を小筆で薄く塗布した後、K剤(接着剤)を小筆で言わゆる筆積法によりひき続きやや厚く塗布し、この上に5mmのアクリル棒を載せて硬化させた。硬化時間はいずれも6~7分程度であつた。その後37℃の水中に入れ24時間浸せた後オートグラフにて接着強さを測定した。次表に示す。

接着系組合せ		エナメル質(牛歯)との接着力(kg/cm)	
塗布剤	接着剤	リン酸処理無し	リン酸処理
A	K	15.6	61.2
B	K	12.5	10.2

比較のためにM剤(接着剤)の中に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェートを含有しない組成物について同様に試験してみるとリン酸処理無しで0~4kg/cm、リン酸処理で35kg/cmであつた。

実施例 2.

実施例1に記した方法にしたがい2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2-ブロムエチルホスホリルジクロライドから2-メタクリルオキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェートを合成した。

接着剤として粉・液よりなる組成物において、リン酸系单量体の種類の異なるM剤およびN剤なるものを調製した。

M剤：粉状組成としてポリメチルメタクリレート微粉末98重量部に過酸化ベンゾイル2重量部加えて均一に混合する。液状組成としてメチルメタクリレート95重量部に2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート5重量部およびp-トリエニスルフイン酸2.5重量部加える。

N剤：粉状組成としてポリメタクリレート微粉末98重量部に過酸化ベンゾイル2重量部加えて均一に混合する。液状組成としてメチルメタクリレート95重量部に2-メタクリルオキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート5重量部およびp-トル

15

エンスルフイン酸 2.5 重量部加える。

断面 10×10 mm の新鮮象牙角棒の端面を研削し、エメリーペーパー 6/0 にて最終的に表面を研磨する。この象牙角棒を水中に 1 日以上浸せきしたものに、試験直前に表面の水分を拭い去り、M 剤または N 剤（接着剤）を小筆で筆積法により象牙角棒の端面に比較的厚めに塗布し、この上に断面 10×10 mm のアクリル角棒を突き合せる方法で接着し硬化させた。

その後 37°C の水中に入れ 48 時間浸せき後オートグラフにて接着強さを測定した。

M 剤においては平均 16.2 kg/cm^2 、 N 剤においては平均 9.0 kg/cm^2 示し、これらは M 剤および N 剤におけるリン酸系単量体を含有しない系での接着力平均 2.5 kg/cm^2 に較べて非常に優れている。

実施例 3

塗布剤として重合性単量体にリン酸系単量体を希釈した組成物を調製し、B 剤および C 剤とする。

B 剤：実施例 1 と同一

C 剤：2-メタクリルオキシエチル 2-ブロムエチル アシドホスフェート 1.0 重量部を 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 9.0 重量部に希釈する。

充填剤として重合性単量体、無機質フライヤーおよび硬化剤とからなる、2つのペーストタイプに調製し、P₁ ペーストと P₂ ペーストを合せた P 剤とする。

P₁ ペースト：ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート（以下 Bis-GMA で表わす） 16.8 重量部

トリエチレングリコールジメタクリレート	2.8 重量部
シラン処理石英粉末	8.0.1 重量部
N, N-ジエタノール- P-トルイジン	0.3 重量部

P₂ ペースト：Bis-GMA 16.8 重量部

トリエチレングリコールジメタクリレート	2.8 重量部
シラン処理石英粉末	8.0.0 重量部
過酸化ベンゾイル	0.4 重量部

なお石英粉末は 200 メッシュのふるいを通過するまで磁製ボールミルで粉碎し、粒度は 7.0 ~ 5 ミクロンの分布をもつものを用いた。この石英粉末を pH 9.0 ~ 9.5 の苛性ソーダ水溶液に濃度

16

0.5 重量% のビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シランを加えて処理する。この石英粉末のスラリーを 120°C にて乾燥して水分を除いてシラン処理を行つた。

5 実施例 2 における象牙棒との接着試験とほぼ同じ要領で、まず B 剤あるいは C 剤（塗布剤）を小筆で薄く象牙角棒の端面に塗布した後、さらに D 剤（充填剤）の 2 つのペーストを 30 秒間練和してそのペーストを載せてアクリル角棒の突合せる方法により接着し硬化させた。硬化時間は 4 分であつた。その後 37°C の水中に入れ、48 時間浸せき後オートグラフにて接着力を測定した。

接着力は B 剤を塗布剤とした場合には 12.0 kg/cm^2 、 C 剤を塗布剤とした場合には 11.0 kg/cm^2 の極めて高い値が得られた。比較のために B 剤あるいは C 剤の塗布剤を使用しない場合には P ペーストと象牙質とは全く接着力を示さなかつた。

また人間の抜去歯の白歯部を用いて、エーターベンにより歯頸部にはば直径 4 mm の、深さ 3.5 mm の窩洞を形成し、エナメル質部に 50% リン酸水溶液でエッティング処理してよく水洗後、エーターで窩洞を乾燥させた。次に B 剤あるいは C 剤の塗布剤を小筆にて窩洞に薄く塗布してから P 剤の充填剤を窩洞に充填した。硬化時間は 4 分であつた。このものを 0°C と 60°C のフクシン溶液に 1 分間毎に交互に 60 回づつ浸せきを繰り返し色素の浸入テストにより辺縁封鎖性を観察したところ、全く色素の浸入は見られなかつた。

実施例 4.

Bis-GMA 14.5 重量部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 3.0 重量部、2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェート 1.8 重量部、実施例 3 と同じシラン処理石英粉

末 8.0.7 重量部および過酸化ベンゾイル 0.5 重量部を混合し、ペースト状とした後、使用直前に P-トルエンスルフイン酸を全重量に対して 1.0 重量部加えてよく練磨する。この充填物は約 5 分間で硬化した。この充填物を Q 剤とし、また上記組

成物に 2-メタクリルオキシエチル フェニル アシドホスフェートの含有しない充填物を R 剤としてその物理的性質を示した。次表に測定結果を示す。

17

充填剤	ヌープ硬さ	圧縮強度 (kg/cm ²)
Q剤	57	2620
R剤	58	2580

またこの充填剤Q剤を実施例3.と同様の要領により抜去歯の白歯部に充填して窩洞の辺縁封鎖性を観察したところ、全く色素の浸入がなく封鎖性が優れていた。これと比較してリン酸系単量体を含有しない充填剤R剤は、同様の操作で色素の浸入が窩底にまでおよぶものが多く封鎖性が悪かつた。

実施例 5

粉一液混合型の即時硬化レジンとして次のD剤、E剤を作成した。

D剤：分子量25万のポリメチルメタクリレート95重量部とp-トルエンスルフニン酸ソーダ3重量部とジベンゾイルパーオキシド2重量部を混合したもの。粉状組成物。

*

18

* E剤：メチルメタクリレート80重量部とエチレングリコールジメタクリレート10重量部とビス-(2-メタクリルオキシエチル)アシドホスフェート9重量部とN,N'-ジエタノール-p-トルイジン1重量部を混合したもの。液状組成物。

実施例2にて使用したのと同じ断面10×10mmの湿潤した新鮮象牙角棒と、断面10×10mmのアクリル角棒を用意した。D剤とE剤を等重量ブフダツペングラスにとり、一分間攪拌混合した10のち、前述の象牙棒とアクリル棒の断面に塗布しつき合せ接着した。この接着剤は室温で10分程度で硬化した。接着した試料は37℃の水中に保存し、一定期間毎にとりだし、インストロン(TT-BM型)により引張り速さ0.2cm/min 15で接着力を測定した。結果を表に示す。著しく高い接着力がよく保持されていることがわかる。

37℃水中浸漬日数	1日	7日	30日	90日
平均接着力 (kg/cm ²)	150±45	173±47	138±50	165±65